

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 9 月 23 日 (23.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/082046 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/02, 県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目 2 番 1 0 号 セイミケミカル株式会社内 Kanagawa (JP).
4/48, 4/58, 10/40, C01G 51/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003295 (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010042 東京都千代田区神田東松下町 3 8 番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 12 日 (12.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) 優先権データ: 特願2003-070834 2003 年 3 月 14 日 (14.03.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セイミケミカル株式会社 (SEIMI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2538585 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目 2 番 1 0 号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 数原 学 (SUHARA, Manabu) [JP/JP]; 〒2538585 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目 2 番 1 0 号 セイミケミカル株式会社内 Kanagawa (JP). 三原 卓也 (MIHARA, Takuya) [JP/JP]; 〒2538585 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目 2 番 1 0 号 セイミケミカル株式会社内 Kanagawa (JP). 上田 幸一郎 (UEDA, Koichiro) [JP/JP]; 〒2538585 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目 2 番 1 0 号 セイミケミカル株式会社内 Kanagawa (JP). 若杉 幸満 (WAKASUGI, Yukimitsu) [JP/JP]; 〒2538585 神奈川
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL POWDER FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用正極活物質粉末

(57) Abstract: A lithium-nickel-cobalt-manganese composite oxide powder for positive electrodes of lithium secondary batteries having a high volumetric capacity, high safety, and excellent charge/discharge cycle durability is disclosed. The lithium-nickel-cobalt-manganese composite oxide powder for lithium secondary batteries is represented by the general formula: $\text{Li}_p\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_q\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (wherein M represents a transition metal element other than Ni, Co and Mn or an alkaline earth metal element, $0.9 \leq p \leq 1.1$, $0.2 \leq x \leq 0.5$, $0.1 \leq y \leq 0.4$, $0.2 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq q \leq 0.05$, $1.9 \leq 2-a \leq 2.1$, $x+y+z+q=1$, and $0 \leq a \leq 0.02$). The lithium-nickel-cobalt-manganese composite oxide powder is composed of agglomerate of composite oxide particles having an average particle diameter D50 of 3-15 μm wherein many particles of lithium-nickel-cobalt-manganese composite oxide are gathered together, and has a compressive breaking strength of not less than 50 MPa.

(57) 要約: 体積容量密度が大きく、安全性が高く、かつ充放電サイクル耐久性に優れた、リチウム二次電池正極用リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末を提供する。一般式 $\text{Li}_p\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_q\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (但し、M は Ni, Co, Mn 以外の遷移金属元素またはアルカリ土類金属元素である。 $0.9 \leq p \leq 1.1$, $0.2 \leq x \leq 0.5$, $0.1 \leq y \leq 0.4$, $0.2 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq q \leq 0.05$, $1.9 \leq 2-a \leq 2.1$, $x+y+z+q=1$, $0 \leq a \leq 0.02$) で表されるリチウム二次電池用リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末であって、該リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、微粒子が多数凝集して形成された、平均粒子径 D50 が 3 ~ 15 μm の凝集粒状複合酸化物粉末であり、かつ粉末の圧縮破壊強度が 50 MPa 以上である。

WO 2004/082046 A1

明 細 書

リチウム二次電池用正極活物質粉末

技術分野

本発明は、体積容量密度が大きく、安全性が高く、かつ充放電サイクル耐久性に優れた、リチウム二次電池正極用リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末、該リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末を含むリチウム二次電池用正極、及びリチウム二次電池に関する。

背景技術

近年、機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれ、小型、軽量でかつ高エネルギー密度を有するリチウム二次電池などの非水電解液二次電池に対する需要がますます高まっている。かかる非水電解液二次電池用の正極活物質には、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 などのリチウムと遷移金属の複合酸化物が知られている。

なかでも、リチウムコバルト複合酸化物(LiCoO_2)を正極活物質として用い、リチウム合金、グラファイト、カーボンファイバーなどのカーボンを負極として用いたリチウム二次電池は、4 V級の高い電圧が得られるため、高エネルギー密度を有する電池として広く使用されている。

しかしながら、 LiCoO_2 を正極活物質として用いた非水系二次電池の場合、正極電極層の単位体積当たりの容量密度及び安全性の更なる向上が望まれるとともに、充放電サイクルを繰り返し行うことにより、その電池放電容量が徐々に減少するというサイクル特性の劣化、重量容量密度の問題、あるいは低温での放電容量低下が大きいという問題などがあった。

これらの問題の一部を解決するために、特開平6-243897号公報には、正極活物質である LiCoO_2 の平均粒径を $3\sim 9\ \mu\text{m}$ 、及び粒径 $3\sim 15\ \mu\text{m}$ の粒子群の占める体積を全体積の75%以上とし、かつ $\text{CuK}\alpha$ を線源とするX線回折によって測定される $2\theta = \text{約}19^\circ$ と 45° 回折ピーク強度比を特定値とするこ

とにより、塗布特性、自己放電特性、サイクル性に優れた活物質とすることが提案されている。更に、該公報には、 LiCoO_2 の粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下又は $25\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒径分布を実質的に有さないものが好ましい態様として提案されている。しかし、かかる正極活物質では、塗布特性ならびにサイクル特性は向上するものの、安全性、体積容量密度、重量容量密度を十分に満足するものは得られていない。

また、正極の重量容量密度と充放電サイクル性を改良するために、特開2000-82466号公報には、リチウム複合酸化物粒子の平均粒径が $0.1\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であり、かつ、粒度分布にピークが2個以上存在する正極活物質が提案されている。また併せて平均粒径の異なる2種の正極活物質を混合して粒度分布にピークが2個以上存在する正極活物質とすることも提案されている。かかる提案においては正極の重量容量密度と充放電サイクル性が改善される場合もあるが、2種類の粒径分布を有する正極原料粉末を製造する煩雑さがあるとともに、正極の体積容量密度、安全性、塗工均一性、重量容量密度、サイクル性のいずれをも満足するものは得られていない。

また、電池特性に関する課題を解決するために、特開平3-201368号公報にCo原子の5~35%をW、Mn、Ta、Ti又はNbで置換することがサイクル特性改良のために提案されている。また、特開平10-312805号公報には、格子定数のc軸長が $14.051\text{ }\text{\AA}$ 以下であり、結晶子の(110)方向の結晶子径が $45\sim 100\text{ nm}$ である、六方晶系の LiCoO_2 を正極活物質とすることによりサイクル特性を向上させることが提案されている。

更に、特開2001-80920号公報には、式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Me}_z\text{O}_2$ (式中、 $0 < x < 1.1$ 、 $0 < y \leq 0.6$ 、 $0 \leq z \leq 0.6$ である。)を有し、微粉末が凝集した凝集粒状リチウム複合酸化物であって、一粒当りの圧縮強度が $0.1\sim 1.0\text{ gf}$ である粒子状リチウム複合酸化物が提案されている。しかし、該複合酸化物には安全性が乏しくかつ大電流放電特性が劣る問題があるとともに、上記のような小さい範囲の圧縮強度では、体積容量密度、安全性、サイクル特性、大電流放電特性などの点において十分に満足する特性を有するリチウム複合酸化物を得ることはできない。

上記のように、従来の技術では、リチウム複合酸化物を正極活物質に用いたリチウム二次電池において、体積容量密度、安全性、サイクル特性、大電流放電特性などを十分に満足するものは未だ得られていない。本発明は、これらの従来技術では達成が困難であったこれらの特性を満足する、リチウム二次電池正極用リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末、該リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末を含むリチウム二次電池用正極、及びリチウム二次電池の提供を目的とする。

発明の開示

本発明者は鋭意研究を進めたところ、リチウム二次電池正極用の特定組成を有するリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の微粒子が多数凝集して形成され、特定の平均粒子径を有する凝集粒状複合酸化物粉末の圧縮破壊強度と該粉末を使用したリチウム二次電池用正極の体積容量密度との関係に注目し、両者が正の相関関係にあることを見出した。即ち、上記粉末の圧縮破壊強度が大きいほど、得られる正極が大きい体積容量密度が得られることを見出した。しかもかかる正極の大きい体積容量密度は、体積容量密度、安全性、サイクル特性、大電流放電特性などの正極が必要とする他の特性を損なうことなく達成されることも確認された。

かくして本発明では、上記凝集粒状複合酸化物粉末の圧縮破壊強度を従来にないような大きくすることにより、体積容量密度が大きく、かつ安全性、サイクル特性、大電流放電特性などの特性を十分に満足するリチウム二次電池正極用リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を得ることができる。

本発明で見出された、上記した圧縮破壊強度と正極の体積容量密度との関係は、特許文献5に記載されるように、高い重量当りの初期放電容量や容量保持率を得るためにリチウム二次電池正極用のリチウムコバルト複合酸化物粉末の圧縮強度は所定範囲内に制御し、所定以上に大きくしてはならないとする従来技術とは相反するものであり、新規な技術思想である。

かくして、本発明は、下記の特徴を有する。

(1) 一般式 $\text{Li}_p\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_q\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (但し、MはNi, Co, Mn以外の遷移金属元素またはアルカリ土類金属元素である。 $0.9 \leq p \leq 1.1$, $0.2 \leq$

$x \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.2 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq q \leq 0.05$ 、 $1.9 \leq 2 - a \leq 2.1$ 、 $x + y + z + q = 1$ 、 $0 \leq a \leq 0.02$) で表されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の微粒子が多数凝集して形成された、平均粒子径D50が $3 \sim 15 \mu\text{m}$ の凝集粒状複合酸化物粉末であり、かつ粉末の圧縮破壊強度が 50 MPa 以上であることを特徴とするリチウム二次電池用リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末。

(2) 粉末の比表面積が $0.3 \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、粒子形状が略球状である上記1に記載のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末。

(3) $0.94 \leq x/z \leq 1.06$ であり、含有される残存アルカリ量が 0.25 重量%以下である上記(1)または(2)に記載のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末。

(4) 粉末の圧縮破壊強度が $80 \sim 300 \text{ MPa}$ である上記(1)、(2)または(3)に記載のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末。

(5) 一般式 $\text{Li}_p\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_q\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (但し、MはNi、Co、Mn以外の遷移金属元素またはアルカリ土類金属元素である。 $0.9 \leq p \leq 1.1$ 、 $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.2 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq q \leq 0.05$ 、 $1.9 \leq 2 - a \leq 2.1$ 、 $x + y + z + q = 1$ 、 $0 \leq a \leq 0.02$) で表されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の微粒子が多数凝集して形成された、平均粒子径D50が $3 \sim 15 \mu\text{m}$ の凝集粒状複合酸化物粉末であり、かつ粉末の圧縮破壊強度が 50 MPa 以上である大粒径のリチウム二次電池用リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末と、該大粒径の平均粒径D50の $1/2 \sim 1/5$ の平均粒径を有する小粒径のリチウム二次電池用リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末とを、 $9:1 \sim 6:4$ の重量比で混合されてなることを特徴とするリチウム二次電池用リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末。

(6) 粉末の圧縮破壊強度が 50 MPa 以上である大粒径のリチウム二次電池用リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末と、該大粒径の平均粒径D50の $1/2 \sim 1/5$ の平均粒径を有する小粒径のリチウム二次電池用リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末とを、 $8.5:1.5 \sim 7:3$ の重量比で混合されて

なる上記（５）に記載のリチウム二次電池用リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末。

（７）リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の微粒子が多数凝集して形成された平均粒子径 D_{50} が $8 \sim 15 \mu\text{m}$ である上記（５）又は（６）に記載のリチウム二次電池用リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末。

（８）上記（１）～（７）のいずれかに記載のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を含むリチウム二次電池用正極。

（９）上記（８）に記載された正極を使用したリチウム二次電池。

本発明で何故にリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末の圧縮破壊強度を大きくすることにより正極の体積容量密度を大きくできるかの理由については必ずしも明らかではないが、ほぼ次のように推察される。リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物凝集体粉末を圧密化して正極を形成する際、該粉末の圧縮破壊強度が高いと、圧密化際の圧縮応力エネルギーが粉末の破壊に使用されないため、圧縮応力が個々の粉末にそのまま作用する結果、粉末を構成する粒子同士の滑りによる高充填化が達成できる。一方、粉末の圧縮破壊強度が低いと圧縮応力エネルギーが粉末の破壊に使用される結果、個々の粉末を形成する粒子にかかる圧力が低下し、粒子同士の滑りによる圧密化が起こりにくいため、正極密度の向上が図れないと思われる。

発明を実施するための最良の形態

本発明のリチウム二次電池正極用のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末は、一般式 $\text{Li}_p\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_q\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ で表される。かかる一般式における、 M 、 p 、 x 、 y 、 z 、 q 、及び a は上記に定義される。なかでも、 p 、 q 、 x 、 y 、 z 、 q 、及び a は下記が好ましい。 $0.98 \leq p \leq 1.05$ 、 $0.25 \leq x \leq 0.42$ 、 $0.25 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.25 \leq z \leq 0.42$ 、 $0 \leq q \leq 0.02$ 、 $1.95 \leq 2 - a \leq 2.05$ 、 $x + y + z + q = 1$ 、 $0 \leq a \leq 0.01$ 。ここで、 a が０より大きいときには、酸素原子の一部がフッ素原子に置換された複合酸化物になるが、この場合には、得られた正極活物質の安全性が向上する。

本発明のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末は、NiおよびMnを必須成分として含有する。Niを上記一般式におけるxの数値範囲内で含むことにより、放電容量の向上する。xが0.2未満では放電容量が低くなり、一方、0.5を超えると安全性が低下するので好ましくない。また、Mnを上記一般式におけるzの数値範囲内で含むことにより、安全性が向上する。zが0.2未満では安全性が不十分となり、一方、0.5を超えると放電容量低下や大電流放電特性が低下するので好ましくない。

また、Mは、Ni, Co, Mnを除く遷移金属元素又はアルカリ土類金属であり、該遷移金属元素は周期表の4族、5族、6族、7族、8族、9族、10族及び11族の遷移金属を表す。なかでも、Mは、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mg, Ca, Sr, Ba、及びAlからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素が選択される。なかでも、容量発現性、安全性、サイクル耐久性などの見地より、Ti, Zr, Hf, Mg又はAlが好ましい。

本発明において、上記Mおよび／またはFを含有せしめる場合は、M及びFのいずれもリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粒子の表面に存在していることが好ましい。粒子の内部に存在していると、電池特性の改良効果が小さいのみならず、電池特性が低下する場合があるので好ましくない。表面に存在することにより、少量の添加で電池性能の低下を招来することなく、安全性、充放電サイクル特性等の重要な電池特性を改良できる。M及びFが表面に存在するか否かは正極粒子について、分光分析例えば、XPS分析を行うことにより判断できる。

本発明のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、上記一般式で表わされる微粒子が多数凝集して形成された粒状粉末であることが必要である。上記微粒子は、特に限定されないが、その平均粒子径D50（以下、体積平均粒径ともいう）が0.5～7 μ mが好ましい。そして、該微粒子が多数凝集して形成された複合酸化物粉末の平均粒子径D50は3～15 μ mが好ましく、さらに5～12 μ mが好ましい。複合酸化物粉末の平均粒子径が3 μ mよりも小さいと緻密な電極層を形成しにくくなり、逆に15 μ mよりも大きいと大電流放電特性が低下し好ましくない。

また、本発明の凝集粒状複合酸化物の粉末は、圧縮破壊強度（以下では、単に圧縮強度ともいう。）として、50 MPa 以上有することが必要である。かかる圧縮強度（ S_t ）は、下記数式1に示す平松らの式（「日本鉱業会誌」81巻、932号1965年12月号、1024～1030ページ）により求めた値である。

$$(\text{数式1}) \quad S_t = 2.8 P / \pi d^2 \quad (d: \text{粒子径}, P: \text{粒子にかかった荷重})$$

上記の凝集粒状複合酸化物粉末の圧縮強度が50 MPa よりも小さい場合には、緻密な電極層を形成しにくく、電極密度が低下してしまい、本発明の上記した目的が達成することはできない。なかでも、該圧縮強度は、80～300 MPa が特に好適である。

さらに、本発明のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、比表面積が好ましくは0.3～2.0 m²/g、特に好ましくは0.4～1.0 m²/gであり、粒子形状が、球状、楕円状などの略球状であるのが好適である。リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物がかかる特性を満たすことにより、特に、高容量、高サイクル耐久性、高安全性などの効果が達成される。

また、本発明のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物においては、 $0.94 \leq x/z \leq 1.06$ であり、含有される残存アルカリ量が0.25重量%以下が好ましく、特に、0.15重量%以下であるのが好適である。 $0.94 \leq x/z \leq 1.06$ であると、高容量や高サイクル耐久性が得られ、また、残存アルカリ量が0.25重量%以下であると高温保存時の電池の劣化が少なくできる。

本発明はさらに、上述の一般式 $\text{Li}_p\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_q\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ で表されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の微粒子が多数凝集して形成された、平均粒子径 D_{50} が3～15 μm 、好ましくは8～15 μm の凝集粒状複合酸化物粉末であり、かつ粉末の圧縮破壊強度が50 MPa 以上である大粒径のリチウム二次電池用リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末と、該大粒径の平均粒径 D_{50} の1/2～1/5の平均粒径を有する小粒径のリチウム二次電池用リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末とを、9：1～6：4の重量比で混合して、リチウム二次電池用リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末を形成することもできる。このように、大粒径のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末と、小粒径のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末とを、上記範

囲の重量比、なかでも好ましくは8. 5 : 1. 5 ~ 7 : 3の重量比で混合することにより、電極の密度が更に向上する。

本発明のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、リチウム源、ニッケル源、コバルト源、マンガン源、及び必要に応じて使用されるM元素源及びフッ素源の混合物を酸素含有雰囲気下において700~1050℃で焼成して形成される。

上記リチウム源としては、炭酸リチウム、水酸化リチウムなどが使用できるが、特に、炭酸リチウムが使用されることが好ましい。リチウム源として炭酸リチウムを使用した場合には、例えば水酸化リチウムを使用した場合に比べて低コストになり、本発明の所望とする安価で高性能のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物が容易に得られるので好ましい。また、ニッケル、コバルト、マンガン源としては、ニッケルコバルトマンガン複合オキシ水酸化物などが用いられる。一方、必要に応じて使用される元素Mの原料としては、好ましくは、水酸化物、酸化物、炭酸塩、フッ化物が選択される。フッ素源としては、金属フッ化物、LiF、MgF₂などが選択される。

上記焼成温度が、700℃より小さい場合にはリチウム化が不完全となり、逆に1050℃を超える場合には充放電サイクル耐久性や初期容量が低下してしまう。特に、焼成温度は900~1000℃が好適である。焼成は多段で行うことが好ましい。好ましい例として、700℃で数時間焼成し、900~1000℃で数時間焼成する例が挙げられる。

リチウム源、ニッケル源、コバルト源、マンガン源、及び必要に応じて使用されるM元素源及びフッ素源の混合粉体を上記のように700~1050℃で酸素含有雰囲気において5~20時間焼成処理し、得られた焼成物を冷却後、粉碎、分級することにより、好ましくは0. 3~7 μmのリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の微粒子が凝縮した凝集粒状複合酸化物粉末が形成される。この場合、コバルト源等の原料の性状、リチウム化の焼成温度、焼成時間などの条件を選択することにより、形成される凝集粒状複合酸化物粉末の平均粒子径や圧縮強度を制御することができる。

かかるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物からリチウム二次電池用の正極を製造する場合には、かかる複合酸化物の粉末に、アセチレンブラック、黒鉛、

ケッチエンブラックなどのカーボン系導電材と結合材を混合することにより形成される。上記結合材には、好ましくは、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、カルボキシメチルセルロース、アクリル樹脂などが用いられる。

本発明のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の粉末、導電材及び結合材を溶媒又は分散媒を使用し、スラリー又は混練物とし、これをアルミニウム箔、ステンレス箔などの正極集電体に塗布などにより担持せしめてリチウム二次電池用の正極が製造される。

本発明のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を正極活物質に用いるリチウム二次電池において、セパレータとしては、多孔質ポリエチレン、多孔質ポリプロピレンのフィルムなどが使用される。また、電池の電解質溶液の溶媒としては、種々の溶媒が使用できるが、なかでも炭酸エステルが好ましい。炭酸エステルは環状、鎖状いずれも使用できる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート（EC）などが例示される。鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネートなどが例示される。

本発明では、上記炭酸エステルを単独で又は2種以上を混合して使用できる。また、他の溶媒と混合して使用してもよい。また、負極活物質の材料によっては、鎖状炭酸エステルと環状炭酸エステルを併用すると、放電特性、サイクル耐久性、充放電効率が改良できる場合がある。

また、本発明のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を正極活物質に用いるリチウム二次電池においては、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（例えばアトケム社製：商品名カイナー）あるいはフッ化ビニリデンーパーフルオロプロピルビニルエーテル共重合体を含むゲルポリマー電解質としても良い。上記の電解質溶媒又はポリマー電解質に添加される溶質としては、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ などをアニオンとするリチウム塩のいずれか1種以上が好ましく使用される。上記リチウム塩からなる電解質溶媒又はポリマー電解質対して、0.2～2.

0 mol/l (リットル) の濃度で添加するのが好ましい。この範囲を逸脱すると、イオン伝導度が低下し、電解質の電気伝導度が低下する。なかでも、0.5 ~ 1.5 mol/l が特に好ましい。

本発明のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を正極活物質に用いるリチウム電池において、負極活物質には、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料が用いられる。この負極活物質を形成する材料は特に限定されないが、例えばリチウム金属、リチウム合金、炭素材料、周期表14、または15族の金属を主体とした酸化物、炭素化合物、炭化ケイ素化合物、酸化ケイ素化合物、硫化チタン、炭化ホウ素化合物などが挙げられる。炭素材料としては、種々の熱分解条件で有機物を熱分解したものや人造黒鉛、天然黒鉛、土壤黒鉛、膨張黒鉛、鱗片状黒鉛などを使用できる。また、酸化物としては、酸化スズを主体とする化合物が使用できる。負極集電体としては、銅箔、ニッケル箔などが用いられる。かかる負極は、上記活物質を有機溶媒と混練してスラリーとし、該スラリーを金属箔集電体に塗布、乾燥、プレスして得ることにより好ましくは製造される。

本発明のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を正極活物質に用いるリチウム電池の形状には特に制約はない。シート状、フィルム状、折り畳み状、巻回型有底円筒形、ボタン形などが用途に応じて選択される。

実施例

以下に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されないことはもちろんである。

なお、実施例において、X線回析分析は、株式会社リガクの RINT-2000 型を用い、Cu-K α 管球、管電圧 40 KV、管電流 40 mA、受光スリット 0.15 mm、サンプリング幅 0.02° の条件で行った。本発明において、粒度分析には Leed+Northrup 社の Microtrac HRA X-100 型を用いた。

〔実施例 1〕

反応槽に硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸マンガンを含む硫酸塩水溶液と、アンモニア水溶液と、水酸化ナトリウム水溶液とをそれぞれ連続的に、反応槽のスラリーの PH が 11、温度が 50℃ になるように反応槽内を攪拌しつつ供給した。オーバーフロー方式で反応系内の液量を調節し、オーバーフローした共沈スラリーを

濾過、水洗し、次いで 70℃で乾燥することにより、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粉末を得た。得られた水酸化物を、水酸化ナトリウムを 3 重量%含有する 6 重量%過硫酸ナトリウム水溶液に分散させ、20℃で 12 時間攪拌することにより、ニッケルコバルトマンガン複合オキシ水酸化物を合成した。

この複合オキシ水酸化物粉末に平均粒径 20 μm の炭酸リチウム粉末を混合し、大気中で 900℃で 16 時間焼成し、混合粉碎することにより、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 粉末を得た。また、この正極粉末の窒素吸着法による比表面積は 0.58 m^2/g 、体積平均粒径 D50 は 11.5 μm であった。Cu-K α 線を使用した粉末 X 線回折スペクトルは菱面体系 (R-3m) 類似であった。この正極粉末粒子は SEM 観察において、1 次粒子が無数に凝集して二次粒子を形成したものであり、かつその形状が球状もしくは楕円状であった。得られた $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 粉末について、島津製作所の微小圧縮試験機 MCT-W500 を用いて圧縮強度を測定した。即ち、試験荷重を 100mN、負荷速度 3.874mN/sec とし、直径 50 μm の平面タイプの圧子を用いて、粒径既知の任意の粒子 10 個について測定を行い、圧縮強度を求めた結果 142MPa であった。また、この $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 粉末 10 g を純水 100 g 中に分散し、ろ過後 0.02N の HCl で電位差測定して残存アルカリ量を求めたところ、0.12 重量%であった。

この正極粉末、アセチレンブラック、黒鉛粉末、PVDF バインダーを固形分重量比として 88/3/3/6 で混合し、N-メチルピロリドン溶媒を添加してボールミル混合により、塗工スラリーを調製した。このスラリーをドクターブレード方式により厚さ 20 ミクロンのアルミニウム箔集電体の片面に塗工し、熱風乾燥により溶媒を除去したのち、ロールプレス圧延を 4 回おこない正極体シートを作製した。正極体の電極層の厚みと単位面積あたりの電極層の重量から電極層の見かけ密度を求めたところ、3.14 g/cc であった。

この正極体シートを正極に用い、セパレータには厚さ 25 μm の多孔質ポリプロピレンを用い、厚さ 500 μm の金属リチウム箔を負極に用い、負極集電体にニッケル箔 20 μm を使用し、電解液には 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ (1:1) を用いてステンレス製簡易密閉型リチウム電池セルをアルゴングローブボックス内で組立てた。この電池について、まず、25℃にて正極活物質 1 g につき 20mA

の負荷電流で4.3 VまでCC-CVで充電し、正極活物質1 gにつき20mAの負荷電流にて2.5 Vまで放電して初期放電容量を求めた。更に充放電サイクル試験を30回行った。

その結果、25℃における2.5～4.3 Vにおける初期重量放電容量密度は161mAh/gであり、初期体積放電容量密度は444mAh/CC-電極層であり、初期充放電効率は89%であり、30回充放電サイクル後の容量維持率は97.0%であった。

[実施例2]

共沈スラリー中の攪拌速度、及びスラリー濃度を高めた他は実施例1と同様にしてニッケルコバルトマンガン複合オキシ水酸化物(Ni/Co/Mn 原子比 1/1/1)を得た。この複合酸化物の粒度分布をレーザー散乱方式で測定した。その結果体積平均粒径D50は8.7μmであった。

この複合オキシ水酸化物粉末に炭酸リチウム粉末を混合し、実施例1と同様に焼成し、混合粉碎して $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 粉末を得た。この正極粉末の窒素吸着法による比表面積は0.70m²/gであり、体積平均粒径D50は9.4μmであった。また、Cu-Kα線を使用した粉末X線回折スペクトルは菱面体系(R-3m)類似であった。例1と同様にして粒子の破壊強度を求めた結果、114Mpaであった。また、この正極粉末の残存アルカリ量を実施例1と同様にして求めたところ0.13重量%であった。

この正極粉末を用いて実施例1と同様にして正極体シートを作製した。得られ得た正極体シートの電極層密度は3.13g/ccであった。この正極体シートを正極に用い、実施例1と同様にして、ステンレス製簡易密閉セルを組立て充放電性能を評価した。その結果、25℃における初期重量放電容量密度は160mAh/gであり、初期体積放電容量密度は441mAh/CC-電極層であり、初期充放電効率は91.0%であった。また、30回充放電サイクル後の容量維持率は97.3%であった。

[実施例3]

硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸マンガンを含有する硫酸塩水溶液の組成比変えた他は実施例1と同様にしてニッケルコバルトマンガン複合オキシ水酸化物

(Ni/Co/Mn 原子比 0.38/0.24/0.38) を得た。この複合酸化物粉末粒子はSEM観察において、1次粒子が無数に凝集して二次粒子を形成したものであり、かつその形状が球状もしくは楕円状であった。この複合酸化物粉末に炭酸リチウム粉末を混合し、実施例1と同様にして $\text{LiNi}_{0.38}\text{Co}_{0.24}\text{Mn}_{0.38}\text{O}_2$ 粉末を得た。この正極粉末の窒素吸着法による比表面積は $0.63\text{m}^2/\text{g}$ であり、体積平均粒径D50は $12.1\mu\text{m}$ であった。また、この正極粉末のCu-K α 線を使用した粉末X線回折スペクトルは菱面体系(R-3m)類似であった。例1と同様にして粒子の破壊強度を求めた結果、135Mpaであった。また、この正極粉末の残存アルカリ量を実施例1と同様にして求めたところ0.16重量%であった。

この正極粉末を用いて実施例1と同様にして正極体シートを作製した。得られ得た正極体シートの電極層密度は $3.08\text{g}/\text{cc}$ であった。この正極体シートを正極に用い、実施例1と同様にして、ステンレス製簡易密閉セルを組立て、充放電性能を評価した。その結果、 25°C における初期重量放電容量密度は $158\text{mAh}/\text{g}$ であり、初期体積放電容量密度は $428\text{mAh}/\text{CC}$ —電極層であり、30回充放電サイクル後の容量維持率は96.1%であった。

[実施例4]

実施例1で合成したニッケルコバルトマンガン複合オキシ水酸化物(Ni/Co/Mn 原子比 1/1/1)を用い、該複合オキシ水酸化物粉末に炭酸リチウム粉末と酸化ジルコニウム粉末とフッ化リチウム粉末を混合し、実施例1と同様に焼成し、混合粉碎して、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_{1.99}\text{F}_{0.01}$ 粉末を得た。この正極粉末の窒素吸着法による比表面積は $0.55\text{m}^2/\text{g}$ であり、体積平均粒径D50は $11.4\mu\text{m}$ であった。また、この正極粉末のCu-K α 線を使用した粉末X線回折スペクトルは菱面体系(R-3m)類似であった。例1と同様にして粒子の破壊強度を求めた結果、150Mpaであった。また、この正極粉末の残存アルカリ量を実施例1と同様にして求めたところ0.12重量%であった。

この正極粉末を用いて実施例1と同様にして正極体シートを作製した。得られた正極体シートの電極層密度は $3.11\text{g}/\text{cc}$ であった。この正極体シートを正極に用い、実施例1と同様にしてステンレス製簡易密閉セルを組立て充放電性能を評価した。その結果、 25°C における初期重量放電容量密度は $162\text{mAh}/\text{g}$ であ

り、初期体積放電容量密度は $435 \text{ mA h} / \text{CC}$ 電極層であり、30 回充放電サイクル後の容量維持率は 98.0% であった。

[実施例 5]

共沈の溶液中の酸素濃度を低め、攪拌速度を高め、スラリー濃度を高めた他は実施例 1 と同様にしてニッケルコバルトマンガン複合オキシ水酸化物 (Ni/Co/Mn 原子比 1/1/1) を得た。この複合酸化物の粒度分布をレーザー散乱方式で測定した。その結果体積平均粒径 D50 は $2.6 \mu\text{m}$ であった。

得られたニッケルコバルトマンガン複合オキシ水酸化物と炭酸リチウム粉末を混合し、実施例 1 と同様に焼成し、混合粉碎して $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 粉末を得た。また、この正極粉末の窒素吸着法による比表面積は $0.83 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、体積平均粒径 D50 は $3.1 \mu\text{m}$ であった。また、 $\text{Cu-K}\alpha$ 線を使用した粉末 X 線回折スペクトルは菱面体系 (R-3m) 類似であった。例 1 と同様にして粒子の破壊強度を求めた結果、 135 Mpa であった。また、この正極粉末の残存アルカリ量を実施例 1 と同様にして求めたところ 0.15 重量% であった。

この小粒径の正極粉末 20 重量部と実施例 1 で合成した平均粒径 $11.5 \mu\text{m}$ の大粒径の正極粉末 80 重量部を混合した正極混合粉末を用いて実施例 1 と同様にして正極体シートを作製した。小粒径の平均粒径 D50 の、大粒径の平均粒径 D50 に対する比率は $1/3.7$ であった。得られた正極体シートの電極層密度は 3.24 g/cc であった。

この正極体シートを正極に用い、実施例 1 と同様にして、ステンレス製簡易密閉セルを組立て充放電性能を評価した。その結果、 25°C における初期重量放電容量密度は 161 mA h/g であり、初期体積放電容量密度は 458 mA h/CC 電極層であり、初期充放電効率 91.0% であった。また、30 回充放電サイクル後の容量維持率は 97.3% であった。

[比較例 1]

スラリー中の酸素濃度を高め、攪拌速度を低め、一方、スラリー濃度を低めた他は実施例 1 と同様にして、ニッケルコバルトマンガン複合オキシ水酸化物

(Ni/Co/Mn 原子比 1/1/1) を得た。この複合オキシ水酸化物粉末に水酸化リチウム 1 水和物を混合し、実施例 1 と同様に焼成し、混合粉碎して $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 粉末

を得た。該粉末の平均粒径は $13.5 \mu\text{m}$ 、比表面積は $0.96\text{m}^2/\text{g}$ であった。Cu-K α 線を使用した粉末X線回折スペクトルは菱面体系 (R-3m) 類似であった。実施例 1 と同様にして粒子の破壊強度を求めた結果、 27.2 Mpa であった。

この正極粉末を用いて実施例 1 と同様にして正極体シートを作製した。得られた正極体シートの電極層密度は 2.91 g/cc であった。この正極体シートを正極に用い、実施例 1 と同様にしてステンレス製簡易密閉セルを組立て充放電性能を評価した。その結果、 25°C における初期重量放電容量密度は 156 mAh/g であり、初期体積放電容量密度は 399 mAh/CC-電極層 であり、初期充放電効率は 87% であった。また、30 回充放電サイクル後の容量維持率は 93.2% であった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、初期体積放電容量密度および初期重量放電容量密度が大きく、初期充放電効率、充放電サイクル安定性、及び安全性が高い、リチウム二次電池正極用リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末、該リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末を含む、リチウム二次電池用正極、及びリチウム二次電池が提供される。

請求の範囲

1. 一般式 $\text{Li}_p\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_q\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (但し、MはNi, Co, Mn以外の遷移金属元素またはアルカリ土類金属元素である。 $0.9 \leq p \leq 1.1$ 、 $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.2 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq q \leq 0.05$ 、 $1.9 \leq 2-a \leq 2.1$ 、 $x+y+z+q=1$ 、 $0 \leq a \leq 0.02$) で表されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の微粒子が多数凝集して形成された、平均粒子径D50が3～15 μm の凝集粒状複合酸化物粉末であり、かつ粉末の圧縮破壊強度が50 MPa以上であることを特徴とするリチウム二次電池用リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末。
2. 粉末の比表面積が0.3～2.0 m^2/g であり、粒子形状が略球状である請求項1に記載のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末。
3. $0.94 \leq x/z \leq 1.06$ であり、含有される残存アルカリ量が0.25重量%以下である請求項1または2に記載のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末。
4. 粉末の圧縮破壊強度が80～300 MPaである請求項1、2または3に記載のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末。
5. 一般式 $\text{Li}_p\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_q\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (但し、MはNi, Co, Mn以外の遷移金属元素またはアルカリ土類金属元素である。 $0.9 \leq p \leq 1.1$ 、 $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.2 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq q \leq 0.05$ 、 $1.9 \leq 2-a \leq 2.1$ 、 $x+y+z+q=1$ 、 $0 \leq a \leq 0.02$) で表されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の微粒子が多数凝集して形成された、平均粒子径D50が3～15 μm の凝集粒状複合酸化物粉末であり、かつ粉末の圧縮破壊強度が50 MPa以上である大粒径のリチウム二次電池用リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末と、該大粒径の平均粒径D50の1/2～1/5の平均粒径を有する小粒径のリチウム二次電池用リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末とを、9：1～6：4の重量比で混合されてなることを特徴とするリチウム二次電池用リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末。

6. 粉末の圧縮破壊強度が50 MPa以上である大粒径のリチウム二次電池用リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末と、該大粒径の平均粒径 D_{50} の $1/2 \sim 1/5$ の平均粒径を有する小粒径のリチウム二次電池用リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末とを、8.5 : 1.5 ~ 7 : 3の重量比で混合されてなる請求項5に記載のリチウム二次電池用リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末。
7. リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の微粒子が多数凝集して形成された平均粒子径 D_{50} が $8 \sim 15 \mu\text{m}$ である請求項5又は6に記載のリチウム二次電池用リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末。
8. 請求項1 ~ 7のいずれかに記載のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を含むリチウム二次電池用正極。
9. 請求項8に記載された正極を使用したリチウム二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003295

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M4/02, 4/48, 4/58, 10/40, C01G51/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M4/02, 4/48, 4/58, 10/40, C01G51/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-51308 A (Yuasa Corp.), 21 February, 2003 (21.02.03), Claims 1 to 12; Par. No. [0048]; examples (Family: none)	1-9
A	JP 2003-31219 A (Yuasa Corp.), 31 January, 2003 (31.01.03), Claims 1 to 7; Par. No. [0043]; examples (Family: none)	1-9
A	JP 2003-45414 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 14 February, 2003 (14.02.03), Claims 1 to 3; Par. No. [0014]; examples (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 June, 2004 (08.06.04)

Date of mailing of the international search report
29 June, 2004 (29.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003295

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-45424 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 14 February, 2003 (14.02.03), Claims 1 to 8; Par. No. [0014]; examples (Family: none)	1-9
A	JP 2003-68299 A (Yuasa Corp.), 07 March, 2003 (07.03.03), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0014] to [0018]; examples (Family: none)	1-9
A	WO 01/92158 A1 (Seimi Chemical Co., Ltd.), 06 December, 2001 (06.12.01), Claims 1 to 15; full description & JP 2001-588137 X & US 2004/023113 A1 & CN 1431972 A	1-9
P,A	JP 2003-242976 A (Seimi Chemical Co., Ltd.), 29 August, 2003 (29.08.03), Claims 1 to 8; Par. No. [0024]; examples (Family: none)	1-9
P,A	JP 2003-187801 A (Seimi Chemical Co., Ltd.), 04 July, 2003 (04.07.03), Claims 1 to 8; Par. No. [0024]; examples (Family: none)	1-9
P,A	JP 2003-264006 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 19 September, 2003 (19.09.03), Claims 1 to 4; Par. No. [0016]; examples (Family: none)	1-9
P,A	JP 2004-31091 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 29 January, 2004 (29.01.04), Claim 1; examples (Family: none)	1-9
P,A	JP 2004-111076 A (Sony Corp.), 08 April, 2004 (08.04.04), Claims 1 to 6; Par. No. [0014]; examples (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷. H01M 4/02, 4/48, 4/58, 10/40, C01G 51/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷. H01M 4/02, 4/48, 4/58, 10/40, C01G 51/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-51308 A, (株式会社ユアサコーポレーション), 2003. 02. 21 請求項1-12, 段落0048, 実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2003-31219 A, (株式会社ユアサコーポレーション), 2003. 01. 31 請求項1-7, 段落0043, 実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2003-45414 A, (三菱化学株式会社), 2003. 02. 14 請求項1-3, 段落0014, 実施例 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 06. 2004

国際調査報告の発送日

29. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植 前 - 充 司

4 X

9 4 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-45424 A, (三菱化学株式会社), 2003. 02. 14 請求項1-8, 段落0014, 実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2003-68299 A, (株式会社ユアサコーポレーション), 2003. 03. 07 請求項1-4, 段落0014-0018, 実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	WO 01/92158 A1, (セイミケミカル株式会社), 2001. 12. 06 請求の範囲第1-15項、明細書全般 & JP 2001-588137 X & US 2004/023113 A1 & CN 1431972 A	1-9
P, A	JP 2003-242976 A, (セイミケミカル株式会社), 2003. 08. 29 請求項1-8, 段落0024, 実施例 (ファミリーなし)	1-9
P, A	JP 2003-187801 A, (セイミケミカル株式会社), 2003. 07. 04 請求項1-8, 段落0024, 実施例 (ファミリーなし)	1-9
P, A	JP 2003-264006 A, (三菱化学株式会社), 2003. 09. 19 請求項1-4, 段落0016, 実施例 (ファミリーなし)	1-9
P, A	JP 2004-31091 A, (松下電器産業株式会社), 2004. 01. 29 請求項1, 実施例 (ファミリーなし)	1-9
P, A	JP 2004-111076 A, (ソニー株式会社), 2004. 04. 08 請求項1-6, 段落0014, 実施例 (ファミリーなし)	1-9